

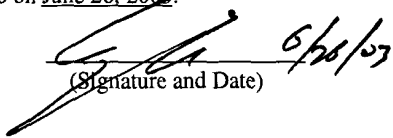
IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

APPLICANTS : Keun-Deok PARK et al.
SERIAL NO. : Not Yet Assigned
FILED : June 26, 2003
FOR : COLLOIDAL SILICA COMPOSITION AND PRODUCTION
METHOD THEREOF

Certificate of Mailing Under 37 CFR 1.8

I hereby certify that this correspondence is being deposited with the United States Postal Service as first class mail in an envelope addressed to MAIL STOP PATENT APPLICATION, COMMISSIONER FOR PATENTS, P. O. BOX 1450, ALEXANDRIA, VA. 22313-1450 on June 26, 2003.

Steve S. Cha, Reg. No. 44,069
Name of Registered Rep.)


(Signature and Date) 6/26/03

PETITION FOR GRANT OF PRIORITY UNDER 35 USC 119

MAIL STOP PATENT APPLICATION
COMMISSIONER FOR PATENTS
P.O. BOX 1450
ALEXANDRIA, VA. 22313-1450

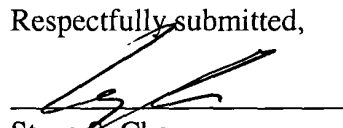
Dear Sir:

Applicant hereby petitions for grant of priority of the present Application on the basis of the following prior filed foreign Application:

<u>COUNTRY</u>	<u>SERIAL NO.</u>	<u>FILING DATE</u>
Republic of Korea	2002-36289	June 27, 2002

To perfect Applicant's claim to priority, a certified copy of the above listed prior filed Application is enclosed. Acknowledgment of Applicant's perfection of claim to priority is accordingly requested.

Respectfully submitted,


Steve S. Cha
Attorney for Applicant
Registration No. 44,069

CHA & REITER
411 Hackensack Ave, 9th floor
Hackensack, NJ 07601
(201)518-5518

Date: June 26, 2003

대한민국 특허청

KOREAN INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE

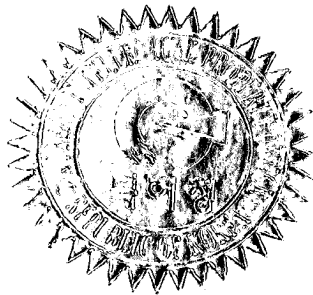
별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto
is a true copy from the records of the Korean Intellectual
Property Office.

출원번호 : 10-2002-0036289
Application Number PATENT-2002-0036289

출원년월일 : 2002년 06월 27일
Date of Application JUN 27, 2002

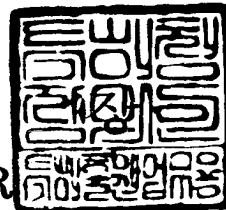
출원인 : 삼성전자 주식회사
Applicant(s) SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD.



2002 년 10 월 10 일

특 허 청

COMMISSIONER



【서지사항】

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【참조번호】	0003
【제출일자】	2002.06.27
【국제특허분류】	C03C
【발명의 명칭】	콜로이드계 실리카 조성물 및 그 제조방법
【발명의 영문명칭】	COLLOIDAL SILICA COMPOSITION AND METHOD FOR FABRICATING THEREOF
【출원인】	
【명칭】	삼성전자 주식회사
【출원인코드】	1-1998-104271-3
【대리인】	
【성명】	이건주
【대리인코드】	9-1998-000339-8
【포괄위임등록번호】	1999-006038-0
【발명자】	
【성명의 국문표기】	박근덕
【성명의 영문표기】	PARK,KEUN DEOK
【주민등록번호】	700608-1110413
【우편번호】	730-772
【주소】	경상북도 구미시 옥계동 부영아파트 2차 711호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	오정현
【성명의 영문표기】	OH,JEONG HYUN
【주민등록번호】	660522-1901323
【우편번호】	730-904
【주소】	경상북도 구미시 공단동 259번지 백합화동 207호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	이상진
【성명의 영문표기】	LEE,SANG JIN

【주민등록번호】	710425-1684413		
【우편번호】	730-772		
【주소】	경상북도 구미시 옥계동 부영아파트 2차 309호		
【국적】	KR		
【발명자】			
【성명의 국문표기】	현지명		
【성명의 영문표기】	HYUN,JI MYUNG		
【주민등록번호】	740208-1932117		
【우편번호】	730-772		
【주소】	경상북도 구미시 옥계동 부영아파트 2차 1202호		
【국적】	KR		
【심사청구】	청구		
【취지】	특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사를 청구합니다. 대리인 이건주 (인)		
【수수료】			
【기본출원료】	14	면	29,000 원
【가산출원료】	0	면	0 원
【우선권주장료】	0	건	0 원
【심사청구료】	7	항	333,000 원
【합계】	362,000	원	

【요약서】**【요약】**

본 발명은 콜로이드계 실리카 조성물 및 이를 이용한 고순도의 실리카 글래스 제조 방법을 개시한다. 상기 조성물은 실리콘 알콕사이드 화합물, 유기용매, 탈이온수, 염기 촉매를 포함하고 있는 콜로이드계 실리카 조성물에 있어서, 농축 시의 응집체 생성을 방지하기 위해 수소이온 농도를 조절하기 위한 강염기 유기물질이 더 포함되는 것을 특징으로 한다. 본 발명의 콜로이드계 실리카 조성물을 이용하면 고순도 및 소결성이 우수한 실리카 글래스를 제조할 수 있다.

【색인어】

콜로이드계 실리카, 수소이온농도, 농축, 실리카 글래스

【명세서】**【발명의 명칭】**

콜로이드계 실리카 조성물 및 그 제조방법{COLLOIDAL SILICA COMPOSITION AND METHOD FOR FABRICATING THEREOF}

【발명의 상세한 설명】**【발명의 목적】****【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】**

- <1> 본 발명은 콜로이드계 실리카 조성물 및 그 제조방법에 관한 것이다. 보다 상세하게는 수소이온농도(pH)를 조절하여 입자간 전기적 반발력을 증가시킴으로써 고농도로 농축시 응집체 생성을 방지하는 균일한 입자분포를 갖는 고농도의 콜로이드계 실리카 조성물 및 이를 이용한 고순도의 실리카 글래스 제조방법에 관한 것이다.
- <2> 일반적으로 실리카 글래스는 투명하고 화학적으로 불활성이면서 열적 안정성, 강도 등의 특성이 우수하고, 열팽창률이 낮은 편이다. 이러한 우수한 특성으로 인해 실리카 글래스는 광섬유 모재로 유용하게 사용된다.
- <3> 광섬유는 기본적으로 내부의 코어(core)와, 코어에서 빛의 전반사가 이루어지도록 굴절률을 달리한 클래딩(cladding)으로 구성된다. 이러한 광섬유를 제조하기 위해서는, 먼저 코어 로드(core rod)와 이를 에워싸고 있는 오버클래딩 튜브(over cladding tube)로 구성된 광섬유 모재(optical fiber preform)를 제조한다. 그리고 나서, 광섬유 모재를 열처리한 다음, 연신하여 광섬유를 제조하게 된다.

- <4> 일반적으로 이러한 광섬유는 화학기상증착법으로 제조되어지는데 기상반응에 의하여 고체인 실리카 글래스를 제조하기 때문에 생산성이 낮고, 제조온도가 약 1800℃에 이르는 고온 공정일 뿐만 아니라 고가의 제조장비를 사용해야 하므로 제조비용이 상승되는 문제점이 있다.
- <5> 종래의 다른 방법으로 솔-겔(sol-gel) 공법을 이용한 실리카 글래스 제조방법이 있다.
- <6> 솔-겔 공법은 다른 제조방법들과는 달리 액상 공정이므로 생산성이 높고 제품의 조성을 자유롭게 조절할 수 있을 뿐만 아니라, 공정이 전반적으로 저온에서 이루어지므로 경제성이 매우 높은 방법이다. 또한, 출발물질(start material)에서부터 고순도의 물질을 사용하므로 반도체 제조용 포토마스크나 광섬유와 같이 고순도의 유리제품을 만드는 재료가 되는 실리카 글래스 등의 제조시 매우 유용한 방법이다.
- <7> 상기 솔-겔 공법을 이용한 실리카 글래스 제조방법으로는 출발물질로 실리콘 알콕사이드(Alkoxysilane)를 이용하는 방법과 발연 실리카(Fumed silica)를 이용하는 방법이 있다.
- <8> 우선, 알콕사이드를 이용하여 실리카 글래스를 제조하는 과정에 대해 살펴보면 다음과 같다.
- <9> 실리콘 알콕사이드에 알콜, 물 등과 같은 용매를 부가하여 가수분해 반응을

실시한다. 이때 산 촉매 하에서 반응시키면 화학적으로 교가 결합된 일체형의 겔이 얻어지고, 염기 촉매 하에서 반응시키면 구형의 콜로이드계 실리카 솔(colloidal silica sol)이 얻어진다. 이어서, 실리콘 알콕사이드의 가수분해 반응 결과물을 성형 몰드에 주입하여 몰딩을 실시하여 겔을 형성한다. 이때 겔의 구조는 실리콘 알콕사이드의 가수분해반응에서의 실리콘 알콕사이드, 물, 용매 등의 상대적인 함량비, 또는 실리콘 알콕사이드 가수분해 조성물의 수소이온농도(pH)에 따라 달라진다. 이후, 얻어진 겔을 소정시간동안 건조한 다음, 약 700℃ 이상의 온도에서 열처리함으로써 실리카 글래스 튜브가 얻어진다.

<10> 그러나, 상술한 방법에 따라 실리콘 알콕사이드 화합물로부터 형성된 겔은 건조 시에 작은 기공이 생기고 이로 인해 큰 응력을 받기 때문에 건조 후의 수축률이 상당히 큰 문제점이 있다.

<11> 따라서 건조 시에 건조되는 정도를 조절하기 위하여 특수한 방법을 사용하거나 완화된 건조조건(상대적으로 낮은 온도와 높은 습도유지)을 이용하거나 몰드 뚜껑에 상대적으로 작은 크기의 구멍을 이용하여 건조정도를 조절하는 방법 등을 통해 건조동안의 크랙(crack)을 방지하고 수율을 높이게 된다.

<12> 그러나 이와 같은 방법은 건조완료 시까지 상당한 시간이 소요될 뿐 아니라 높은 수축률로 인해 장대형으로 제조하는 데는 한계가 따른다.

<13> 솔-겔 공법을 이용한 실리카 글래스 제조방법 중 다른 방법인 발연 실리카를 재료로 하는 방법을 살펴보면 다음과 같다.

<14> 발연 실리카와, 분산제, 가소제 등과 같은 첨가제를 탈이온수(deionized water)에 분산하여 슬을 형성한다. 형성된 슬을 소정시간동안 방치하여 숙성시킨다. 이어서, 숙성된 슬에 겔화제를 첨가한 다음, 이를 몰드에 부어 겔화시킨다. 겔화가 완결되면, 몰드로부터 겔을 분리해낸 다음, 건조시킨다. 그 후, 건조된 겔을 1차 열처리하여 겔 내의 유기물을 제거한다. 이어서, 유기물이 제거된 겔에 대해 수산기 제거 반응과 소결 반응을 실시하여 실리카 글래스를 제조한다.

<15> 상기와 같은 발연 실리카를 이용한 장대형 실리카 글래스 제조방법은 상대적으로 큰 입자크기로 인해 낮은 수축률과 기공 크기를 크게 함으로써 건조 시의 균열 문제를 해결할 수 있다. 이에 따라 작은 입자보다는 큰 입자를 이용한 제조가 유력한 방법으로 소개되고 있다.

<16> 그러나 콜로이드계 실리카와 비교하여 일차 파티클(primary particle)의 모양과 크기는 구형으로 동일하지만 이차 파티클(secondary particle)의 경우 제조특성상 상대적으로 불균일하고 넓은 입도분포를 가진다. 이러한 이차 파티클(secondary particle)은 제조과정중 입자간의 열적 결합에 기인한 것으로 후속공정에서 미세하게 또는 균일하게 분쇄하는 것은 불가능하다. 따라서 상술한 콜로이드계 실리카를 이용한 경우와 비교하여 열등한 유리품질을 나타낸다.

<17> 반면에 콜로이드계 실리카의 경우 이러한 상대적인 장점에도 불구하고 아래와 같은 문제점을 내포하고 있다.

<18> 콜로이드계 실리카 제조공정은 통상 테트라에틸오소실리케이트(tetraethylortho-silicate) 같은 실리콘 알콕사이드(alkoxysilane) 화합물과 암모니아수 같은 염기성 촉매, 용매로서의 에탄올 등을 혼합하여 물과 가수분해시켜 얻어진다. 이때 균일한

상을 얻기 위해 초기 제조되는 콜로이드계 실리카는 약 수% 내지 10%의 농도로 제조된 후 농축과정을 거치게 된다. 이렇게 농축과정을 거친 콜로이드계 실리카는 입도 크기가 대략 40nm의 경우 30 내지 40% 정도이다. 만일, 기존의 방식으로 농축시 45% 이상 진행하게 되면 응집체가 생성되거나 유동성을 잃어버리게 된다. 생성되는 콜로이드 상의 입자크기는 초기 투입되는 촉매 즉, 암모니아의 양에 의존하며 초기에 입자의 응집을 막기 위해 암모니아의 양을 늘이거나 강염기성 물질을 촉매로 사용하게 되면 입자크기가 목적하는 범위를 벗어나 필요이상 커지게 된다.

<19> 비록 입자의 크기에 의존하지만 입자크기가 40nm인 경우 성형 공정에서 습윤 겔의 강도를 확보하기 위해서는 콜로이드계 실리카의 농도는 최소 45% 이상, 바람직하기로는 47% 이상의 농도를 가져야만 한다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

<20> 따라서, 본 발명의 목적은 고농도로 농축시 응집체 생성을 방지하여 균일한 입자분포를 갖는 고농도의 콜로이드계 실리카 조성물 및 그 제조방법을 제공함에 있다.

<21> 본 발명의 다른 목적은 고순도 및 소결성이 우수한 실리카 글래스 제조방법을 제공함에 있다.

<22> 상기 목적을 달성하기 위하여 본 발명의 콜로이드계 실리카 조성물은 실리콘 알콕사이드 화합물, 유기용매, 탈이온수, 염기 촉매를 포함하고 있는 콜로이드계 실리카 조성물에 있어서, 농축 시의 응집체 생성을 방지하기 위해 수소이온 농도를 조절하기 위한 강염기 유기물질이 더 포함되는 것을 특징으로 한다.

- <23> 바람직하게는, 상기 강염기 유기물질은 콜로이드계 실리카의 수소이온농도(pH)가 12 이상이 되도록 첨가되는 것을 특징으로 한다.
- <24> 또한, 본 발명의 콜로이드계 실리카 조성물 제조방법은 실리콘 알콕사이드 화합물, 유기용매, 탈이온수 및 염기 촉매를 교반하여 콜로이드계 실리카를 형성하는 단계; 부산물을 제거하기 위해 탈이온수로 세척하는 단계; 상기 콜로이드계 실리카에 강염기 유기물질을 첨가하여 수소이온농도를 조절하는 단계; 및 농축단계를 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 한다.
- <25> 바람직하게는, 상기 강염기 유기물질을 첨가하여 수소이온농도를 조절하는 단계는 상기 부산물 제거를 위한 탈이온수 세척 단계 전 또는 후에 이루어지는 것을 특징으로 한다.
- <26> 상기 다른 목적을 달성하기 위한 본 발명의 실리카 글래스 제조방법은 실리콘 알콕사이드 화합물, 유기용매, 탈이온수 및 염기 촉매를 교반하여 콜로이드계 실리카를 형성하는 단계; 상기 콜로이드계 실리카에 강염기 유기물질을 첨가하여 수소이온농도를 조절하는 단계; 상기 실리카의 농도가 45% 이상이 되도록 농축하는 단계; 및 상기 농축된 콜로이드계 실리카에 에스테르 물질을 첨가한 후 몰드에 넣고 젤화하는 몰딩단계를 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 한다.

【발명의 구성 및 작용】

- <27> 이하, 본 발명을 상세히 설명하면 다음과 같다. 본 발명을 설명함에 있어서, 관련된 공지기능 혹은 구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우 그 상세한 설명은 생략한다.
- <28> 먼저, 용매인 에탄올(테트라에틸오소실리케이트의 당량비의 40배)에 테트라에틸오소실리케이트 같은 실리콘 알콕사이드(alkoxysilane) 화합물을 혼합하여 잘 섞이도록 혼합한다. 여기에 테트라에틸오소실리케이트와 화학적 당량비에 4배가 되는 양의 탈이온수를 투입하여 염기성 촉매로써 암모니아수를 조그씩 첨가하며 교반한다. 이때 첨가되는 물의 양, 반응온도, 촉매의 양 등에 의해 생성되는 실리카 입자의 크기가 결정된다. 따라서 용액의 수소이온농도(pH)가 10.7 내지 10.8이 되도록 암모니아수를 첨가하여 충분히 교반한다.
- <29> 상기의 방법으로 제조된 저농도의 콜로이드계 실리카는 두가지 방법으로 고농도로 농축된다.
- <30> 첫째, 상기의 콜로이드계 실리카 중 부산물인 알코올 성분과 촉매인 암모니아수를 제거하기 위해 탈이온수를 이용하여 세척한다. 이때 세척작업이 완료된 콜로이드계 실리카에 강염기성 물질인 테트라에틸암모늄 하이드록사이드를 첨가하여 수소이온농도(pH)를 12.0 내지 12.8까지 조절한다. 이와 같이 pH를 조절하는 이유는 실리카 표면을 음(-)전하로 대전시켜 입자간 전기적 반발력을 일으킴으로써 이후 농축시 응집체 생성을 방지하기 위함이다.

- <31> 이어서, 농축 작업을 실시한다. 농축 작업은 펌프와 모레큘러 시브(molecular sieve)를 이용하여 진행되며 45% 이상의 콜로이드계 실리카가 제조된다. 이때 pH는 11.0 내지 12.0 값을 나타낸다.
- <32> 두 번째 방법은 세척작업을 하기 전에 테트라에틸암모늄 하이드록사이드를 첨가하여 pH를 12.0 내지 12.8까지 조절한다. 마찬가지로 실리카 표면을 음(-)전하로 대전시켜 입자간 전기적 반발력을 일으킴으로써 이후 농축시 응집체 생성을 방지하기 위함이다.
- <33> 이어서, 농축과정을 진행하며, 농축 후는 11.0 내지 12.0의 pH를 가진다.
- <34> 한편, 농축과정 중에 응집체 생성을 방지하기 위해 분산장치나 초음파 장치를 부가적으로 사용할 수 있다.
- <35> 전술한 방법으로 제조된 콜로이드계 실리카는 기존의 발연 실리카를 이용한 분산된 술을 대신하여 술-겔 글래스 제조공법에 이용될 수 있으며 동일한 결합제, 가소제, 젤 화제를 사용할 수 있다.
- <36> 실시에 1
- <37> 에탄올 10리터에 테트라에틸오소실리케이트 2리터를 투입하여 교반한다. 잘 혼합된 상기 용액에 물 0.72리터를 투입하고 격렬히 교반한 후 암모니아수를 조금씩(방울씩) 투입한다. 용액의 pH가 11.7로 조절된 용액은 반응이 평형이 될 때까지 60분 더 교반한다.
- <38> 교반이 완료된 후, 세척과정을 거친다. 이때, 세척과정은 모레큘러 시브(molecular sieve)가 장착된 여과장치 내에서 이루어지며 전체 부피가 줄지 않도록 주입구를 통해

세척용 물을 일정하게 공급한다. 세척이 완료된 콜로이드계 실리카의 pH는 9.7을 나타낸다.

<39> 세척 후, 테트라메틸암모늄 하이드록사이드를 투입하여 pH가 12.7이 되도록 조절한다. pH 조절이 완료되면 다시 모레큘러 시브가 장착된 여과장치 내에서 농축하여 농도가 47%가 될 때까지 진행한다.

<40> 상기와 같은 방법으로 제작된 47%의 콜로이드계 실리카 3kg에 에틸 락테이트(ethyl lactate) 100cc를 투입한 후 튜브형의 몰드에 주입하여 성형한다.

<41> 성형이 완료된 겔은 30℃ 75% 조건에서 건조 후 600℃까지 열처리하여 유기물을 제거하고 900℃에서 염소 가스를 투입하며 열처리하여 금속 불순물과 OH기를 제거한다.

<42> 마지막으로 1400℃에서 열처리함으로써 튜브형의 실리카 글래스 제조공정을 완료한다.

<43> 한편 본 발명의 상세한 설명에서는 구체적인 실시 예에 관해 설명하였으나, 본 발명의 범위에서 벗어나지 않는 한도 내에서 여러 가지 변형이 가능함은 물론이다.

<44> 그러므로 본 발명의 범위는 설명된 실시 예에 국한되어 정해져서는 아니 되며 후술하는 특허청구의 범위뿐만 아니라 이 특허청구의 범위와 균등한 것들에 의해 정해져야 한다.

【발명의 효과】

<45> 상술한 바와 같이 본 발명은 콜로이드계 실리카 표면의 pH를 조절하여 입자간 전기적 반발력을 증가시킴으로써 고농도로 농축시 응집체 생성을 방지한다. 따라서, 균일한 입자분포를 갖는 고농도의 콜로이드계 실리카 조성물을 제조할 수 있다.

<46> 또한, 상기 방법에 의해 균일한 입자분포를 갖는 고농도의 콜로이드계 실리카 조성물을 이용하여 고순도 및 소결성이 우수한 실리카 글래스를 제조할 수 있다.

【특허청구범위】**【청구항 1】**

실리콘 알콕사이드 화합물, 유기용매, 탈이온수, 염기 촉매를 포함하고 있는 콜로이드계 실리카 조성물에 있어서,

농축 시의 응집체 생성을 방지하기 위해 수소이온 농도를 조절하기 위한 강염기 유기물질이 더 포함되는 것을 특징으로 하는 콜로이드계 실리카 조성물.

【청구항 2】

제 1 항에 있어서, 상기 강염기 유기물질은

상기 콜로이드계 실리카의 수소이온농도(pH)가 12 이상이 되도록 첨가되는 것을 특징으로 하는 콜로이드계 실리카 조성물.

【청구항 3】

실리콘 알콕사이드 화합물, 유기용매, 탈이온수 및 염기 촉매를 교반하여 콜로이드계 실리카를 형성하는 단계;

부산물을 제거하기 위해 탈이온수로 세척하는 단계;

상기 콜로이드계 실리카에 강염기 유기물질을 첨가하여 수소이온농도를 조절하는 단계; 및

농축단계를 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 콜로이드계 실리카 조성물 제조방법.

【청구항 4】

제 3 항에 있어서, 상기 강염기 유기물질을 첨가하여 수소이온농도를 조절하는 단계는

상기 부산물 제거를 위한 탈이온수 세척 단계 전 또는 후에 이루어지는 것을 특징으로 하는 콜로이드계 실리카 조성물 제조방법.

【청구항 5】

제 3 항 또는 제 4 항에 있어서, 상기 강염기 유기물질은

테트라메틸암모늄 하이드록사이드(tetramethylammonium hydroxide)인 것을 특징으로 하는 콜로이드계 실리카 조성물 제조방법.

【청구항 6】

실리콘 알콕사이드 화합물, 유기용매, 탈이온수 및 염기 촉매를 교반하여 콜로이드계 실리카를 형성하는 단계;

상기 콜로이드계 실리카에 강염기 유기물질을 첨가하여 수소이온농도를 조절하는 단계;

상기 실리카의 농도가 45% 이상이 되도록 농축하는 단계; 및

상기 농축된 콜로이드계 실리카에 에스테르 물질을 첨가한 후 몰드에 넣고 젤화하는 몰딩단계를 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 실리카 글래스 제조방법.

【청구항 7】

제 6 항에 있어서, 상기 강염기 유기물질은

상기 콜로이드계 실리카의 수소이온농도(pH)가 12.0 내지 12.8이 되도록 첨가되는
것을 특징으로 하는 실리카 글래스 제조방법.